

メラミン誘導体に関する研究 (第5報)

飽和脂肪酸無水物類によるメラミンのアシル化

大島好文^{*}・富山 巖^{***}・田中正信^{***}・細川秀雄^{***}・北島英彦^{**}

Studies on Melamine Derivatives V

Acylation of Melamine with Anhydrides of the Normal Aliphatic Saturated Monobasic Acids.

Yoshibumi OSHIMA, Iwao TOMIYAMA, Masanobu TANAKA,
Hideo HOSOKAWA, Hidehiko KITAJIMA.

Melamine and stearic anhydride, palmitic anhydride, myristic anhydride, or lauric anhydride (molar ratio 1:2.2) were reacted by boiling in pyridine for 3 hrs, and each of them yielded two kinds of diacyl substituted products having lower melting point and higher melting point: Distearoyl compound, mp 141-1.5°C and mp 199-201°C; Dipalmitoyl compound, mp 143-4°C and mp 198-9°C; Dimyristoyl compound, mp 144.5-6°C and mp 200.5-2.5°C; Dilauroyl compound, mp 147.5-8.5°C and mp 202-3°C. Similarly, capric anhydride or caprylic anhydride yielded two kinds of diacyl substituted product and monoacyl substituted product, while using of butyric anhydride or acetic anhydride gave one kind of each of diacyl substituted product and monoacyl substituted product: Dicapryl compound, mp 151.5-2.5°C and mp 207-8°C, monocapryl melamine, mp 172-2.5°C; Dicapryloyl compound, mp 157.5-8.5°C and mp 213-4°C, Monocapryloyl-melamine, mp 192-3°C; Dibutylmelamine, mp 258.5-9.5°C, monobutylmelamine, mp 226-7°C, Diacetylmelamine, mp 298.5°C, Monoacetylmelamine, mp 273-4°C.

Reaction of each diacyl substituted product of low melting point and a corresponding amount of saturated fatty acid anhydride in pyridine for 10 hrs caused isomerization into corresponding diacyl substituted product having high melting point.

Fusion reaction of melamine and palmitic anhydride or myristic anhydride yielded N, N', N''-tripalmitoyl- (mp 159-60.5°C) and N, N', N''-trimyristoyl- melamine (mp 169.5-71.5°C) respectively, and these are new substances not found in literatures.

Water proof tests were made by spray test method on rayon cloth specimens treated respectively with N, N', N''-Trilauroyl- (TLM), N, N', N''-Trimyristoyl- (TMM), N, N', N''-Tripalmitoyl- (TPM), N, N', N''-Tristearoyl- melamine (TSM) or water proof agents of paraffine series (A, B, or C). The spray test ratings thus obtained were TSM, 75; TPM, 65; TMM, 75; TLM, 85; A, 95; B, 95; and C, 50.

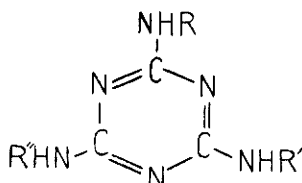
メラミン (M) のトリアシル置換体については, Ostrogovich¹⁾ が M に無水酢酸の作用により トリアセチルメラミンを, Emerson ら²⁾ が M と相当する飽和脂肪酸無水物類 (SFA) との熔融反応によりトリプロピオニル からトリステアロイル-メラミンにいたる炭素数の異なるいろいろのトリアシルメラミン類を得ている。著者らは繊維処理剤としての応用を目的とし, ラウロイルからステアロイルにいたる 4 種の N, N', N''-トリアシルメラミンを合成し, 同時に未知のトリミリストイ

* 教授 ** 助手 *** 卒論学生

ルー およびトリパルミトイル-メラミンの性質を明らかにした。

Mのモノー およびジ-アシル置換体についてはモノアセチル³⁾ およびジアセチル-メラミン¹⁾ が知られているだけである。このジアセチルメラミンは溶媒なしでMと無水酢酸から得られるものであり、モノアセチルメラミンはキシロール中でMと無水酢酸とから得られたものである。著者らはMのピリジン溶液に相当する SFA を働かせて多数の未知のモノー およびジ-アシル置換体を合成し、このジアシル置換体に2種の異性体が存在することを見出した。

著者らの合成したアシルメラミン類の種類および融点を表示するとつぎのようである。



Acyl	Triacylmelamine	Diacylmelamine		Monoacylmelamine
	R=R'=R''=Acyl	R=R'=Acyl, R''=H		R=Acyl, R'=R''=H
		Normal	Iso	
C ₁₇ H ₃₅ CO	mp 157.5~8.5°C	mp 199~201°C	mp 141~1.5°C	—
C ₁₅ H ₃₁ CO	mp 159~60.5°C	mp 198~9°C	mp 143~4°C	—
C ₁₃ H ₂₇ CO	mp 169.5~71.5°C	mp 200.5~2.5°C	mp 144.5~6°C	—
C ₁₁ H ₂₃ CO	mp 174~5°C	mp 202~3°C	mp 147.5~8.5°C	—
C ₉ H ₁₉ CO	—	mp 207~8°C	mp 151.5~2.5°C	mp 172~2.5°C
C ₇ H ₁₅ CO	—	mp 213~4°C	mp 157.5~8.5°C	mp 192~3°C
C ₃ H ₇ CO	—	mp 258.5~9.5°C	—	mp 226~7°C
C H ₃ CO	—	mp 298.5°C	—	mp 273~4°C

1. 飽和脂肪酸無水物類 (SFA)

市販品を用いた無水酢酸および無水酪酸のほかは相当する脂肪酸と無水酢酸とにより合成する一般法⁴⁾によって合成した。文献には収率 50~80 % と一般的に記載されているにすぎないので、個々のものについて収率をしらべた。

芳香族酸無水物を同様にして合成する場合、未反応カルボン酸の分離には冷時2%炭酸ソーダ水溶液で処理するのが有効な手段であったが、脂肪酸無水物の場合に、この処理を行うとセッケンができてコロイド状となり、分離が困難である。そのため適当な有機溶剤による再結晶の方法をとった。一般に有機溶剤に対し無水物はカルボン酸より溶解しがたく、ほとんどの有機溶剤は無水物の再結晶に使えるが、経済的見地から石油エーテルを用いた。なおカプリル酸無水物の場合には減圧蒸留によって精製した。ラウリン酸からステアリン酸にいたる4種の高級 SFA の融点は、それぞれ原料カルボン酸の融点とほとんど変わらないので、この4種の酸無水物を相当する原料とそれぞれ混融試験したところ、いずれも4~5°C 降下し、異物質であることを示した。更に28%アンモニア水を働かせて、おのおのを相当する酸アミドに導き、その融点が文献値⁵⁾とその窒素分析値が計算値とそれぞれ一致することから、もとの酸無水物の生成を確めた。なおカプリル酸無水物およびカプリル酸無水物も同様に酸アミドに導いた。

2. ジアシルメラミン類

Mのピリジン溶液に相当する SFA をモル比1:2.2で加え、3 hr 煮沸反応させ、ラウリン酸から

ステアリン酸にいたる高級 SFA の場合には、融点の異なる 2 種のジアシル置換体を、カプリン酸およびカプリル酸無水物の場合には 2 種のジアシル置換体とモノアシル置換体を、無水酪酸および無水酢酸の場合には 1 種のジアシル置換体とモノアシル置換体をそれぞれ得た。これらのうちアセチル置換体をのぞいていづれも文献に記載のない化合物である。一般に、この実験の条件下では、いづれの場合にも 2 種のジアシル置換体のうち、低融点のジアシル置換体が高融点のジアシル置換体よりも多量に生成する傾向が見られた。

2.1. ステアリン酸無水物 (SA) の場合

M と SA のモル比が 1:1.2 のときは低融点のジステアロイル置換体だけが生じ、50 % 以上の原料 M が回収された (No. 1, 実験番号以下同じ。) モル比が 1:2 のときは 2 種のジステアロイル置換体を生じ、M の回収量は著しく減少した (No. 2)。モル比を 1:2.2 に増加すると 2 種のジステアロイル置換体の合計収率が増加して 86 % に達し、M は回収されなくなった (No. 3)。

2.2. パルミチン酸無水物 (PA) の場合

M と PA のモル比が 1:1.2 のとき、80 °C の反応では低融点のジパルミトイル置換体だけが生じ、M が 75 % 回収された (No. 5) が、ピリジンの沸点における反応では低融点のジパルミトイル置換体のほかに少量の高融点の異性体が生成し、M が 50 % 回収された (No. 4)。モル比が 1:2.2 のときは 2 種のジパルミトイル置換体の合計収率が約 70 % となり、なお少量の M が回収された (No. 6) このモル比で反応をジオキサンの沸点で行った場合には反応時間を長くしても、2 種のジパルミトイル置換体の合計収率が約 62 % にとどまり、M の回収量が増加した (No. 7)。しかも低融点のジパルミトイル置換体の収率はほとんど変らなかった。これらのことは反応温度の高い方が高融点の異性体を多く生成することを示している。更にモル比を 1:2.65 に増したとき (No. 8), またこのモル比で反応時間を極めて長くした場合 (No. 9), とともに著しく高融点のジパルミトイル置換体が増加する傾向が見られた。

2.3. ミリスチン酸無水物 (MA) およびラウリン酸無水物 (LA) の場合

前記 SA および PA による M のアシル化の知見にもとずき、モル比 1:2.2 で行った。MA の場合には反応時間 3.5 hr で低融点のジミリス Toil 置換体だけが生じた (No. 10) が、5 hr で少量の高融点異性体が共生した (No. 11)。LA の場合には 2 種のジラウロイル置換体の合計収率が PA の場合に比べていくらか低かった (No. 12)。

以上ピリジン溶媒中で高級 SFA による M のアシル化においては反応後放置するか、減圧濃縮するかして生じた沈殿をアルコール処理し、その不溶物をジオキサンから再結晶して高融点のジアシル置換体を、アルコール可溶物をアルコールから再結晶して低融点のジアシル置換体をそれぞれ分離できた。また低融点のジアシル置換体の方がピリジンにはより可溶性で、ピリジン溶媒の濃縮過程においてあとの段階に多く含まれていた。

2.4. カプリン酸無水物 (KA) およびカプリル酸無水物 (CA) の場合

これらの場合には前記高級 SFA と同一反応条件下ではモノアシル置換体が最も多く生成し、2 種のジアシル置換体の合計生成量よりも多く、原料 M はいづれの場合にも約 40 % 回収された。このことはモノアシル置換反応も、ジアシル置換反応もおそいためと考えられる。

いづれの場合にも反応後ピリジンを減圧濃縮し、KA のときは 3 段階に分け、高融点のジカプリル置換体、モノカプリル置換体および低融点のジカプリル置換体の順序で、CA のときは 2 段階に分け、最初にモノカプリロイル置換体、つぎに 2 種のジカプリロイル置換体の混合物の順序で分離できた。なお高融点のジアシル置換体はジオキサンで、低融点のジアシル置換体およびモノアシル置換体はメタノールまたは 75 % メタノールから再結晶できた。

2.5. 無水酪酸および無水酢酸の場合

これらの場合には前記と同一反応条件ではモノアシル置換体が主生成物で、ジアシル置換体が副生成物である結果を得た。これは芳香族酸無水物類によるMのアシル化の場合とよく似ている。ジアシル置換体は1種だけでその融点の傾向とジアセチルメラミン¹⁾の知見とから、高融点ジアシル置換体であると推定した。

3. ジアシルイソメラミン類の異性化

前項 PA による M のジアシル化において、反応温度の比較的高いとき、モル比を多くしたときおよびこのモル比で長時間反応させたとき、いづれも高融点のジパルミトイル置換体の生成量が増すことを知った。これらのことから類推して低融点のジアシル置換体は高融点のジアシル置換体に移るのではないかと考え、その条件を求めてみた。すなわち表5に見られるとおり、低融点のジステアロイル置換体をピリジン中で 30 hr 還流させても原料がそのまま回収され、この温度では変化しなかった (No. 22)。しかし低融点のジパルミトイル置換体をその融点付近の沸点をもつ γ -ピコリン中で加熱すると、その 8 % が高融点の異性体になり、原料は 46 % 回収され、その他は分離確認できなかったが、ともかく温度を高くすることにより異性化のおこることを見出した (No. 27)。このことはトリメチルイソメラミンがその融点付近の温度 (180°C) に加熱されることによりトリメチルメラミンに移る事実⁶⁾とよく似ており、著者らも低融点のジパルミトイル置換体をイソ型、高融点の異性体をノルマル型と推定した。

低融点のジアシル置換体のピリジン溶液に相当するSFAをモル比 1:1.2 で加え、煮沸したとき、ジステアロイル置換体は40%収率 (No. 21) で、ジパルミトイル置換体は 50 % 収率 (No. 24) で、ジミリストイル置換体は 20 % 収率 (No. 28) でそれぞれ相当する高融点のジアシル置換体を与えた。モル比を 1:2.4 にしたときはジパルミトイル置換体の場合 92 % まで変化した (No. 25) が、この場合でもジオキサン中では反応温度が低いため異性化は 42 % にとどまった (No. 26)。シラウロイル置換体およびジカプリロイル置換体においてそれぞれ 90 % (No. 29) および 50 % (No. 30) で異性化が起った。

4. トリアシルメラミン類

4.1. トリアシルメラミン類の合成

未知の N, N', N''-トリパルミトイルメラミンおよび-トリミリストイルメラミンをMと相当するSFA との 溶融反応により合成し、トリステアロイルメラミンおよびトリラウロイルメラミンの場合²⁾よりいくらか収率は低い、同様に良収率で得られることを知った。

4.2. 繊維処理剤としての応用

N, N', N''-トリアシルメラミン類は一時防水剤と考えられ、これらを使用するとき、有機溶剤にとかした状態で用いるか、乳化剤を利用して水中に乳化分散させた状態で用いるのが通例である。ポリオキシエチレンオレイルアルコールを分散剤として水中に乳化させる方法をいろいろ検討したが、重合度10のものがやや良好な乳化状態を示しただけであつたので、乳化の方法については後日にゆずることにした。そこで4種のトリアシルメラミン類をベンゼンにとかし、その2%溶液に糊拔、精練したレーヨン布を浴比 1:20, 70~80°C で 5 min 浸漬し、風乾した。それらを市販のパラフィン系防水剤 A, B および C の 2 % 溶液で同様に処理したものと比較した。Spray Tester⁷⁾ による防水性の比較試験において市販品の良好なものに必敵するような結果は得られなかった。

実 験 之 部

1. 飽和脂肪酸無水物類 (SFA) の合成

相当する飽和脂肪酸に対し無水酢酸 3 当量を加え、8 hr 還流させ、減圧蒸留して過剰の無水酢酸

と生成した酢酸をのぞき、残留物を石油エーテルから再結晶した。KA はエーテルから再結晶し、CA は減圧蒸留により精製した。結果は表 1 のとおりである。

表 1

R	RCOOH		$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO} \\ \text{CH}_3\text{CO} > \text{O} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{RCO} \\ \text{RCO} > \text{O} \end{array}$		収率 %	略号
	mp, °C	g	g	g	mp, °C			
C ₁₇ H ₃₅	69 — 70.5	50	28.4	44.2	70.5 — 71	93		SA
C ₁₅ H ₃₁	61.5 — 62.5	150	90	104.5	64 — 65	71.1		PA
C ₁₃ H ₂₇	55.5 — 56.5	30	20	21.2	55 — 56	73.2		MA
C ₁₁ H ₂₃	44 — 45	150	115	63.5	42 — 43	44.3		LA
C ₉ H ₁₉	31 — 32	50	44.4	24.0	24.5 — 25.5	50.7		KA
C ₇ H ₁₅	—	50	53.1	26.0	a 198 — 9	56.8		CA

a) 15 mmHg における bp

相当する SFA を少量のアルコールまたはアセトンでよくねり、28 % アンモニア水と湯浴上で 30 min~ 1 hr 加熱し、放冷、沈殿を集め、口液に塩酸を加えて相当する脂肪酸を得た。前記の沈殿をエーテル抽出して混在している相当する脂肪酸をのぞき、不溶物として粗脂肪酸アミドを得、アルコールから再結晶した。カプリン酸アミドおよびカプリル酸アミドの場合は沈殿をそのままアルコールから再結晶した。反応条件および結果は表 2 のとおりである。

表 2

RCO RCO>O		28%アン モニ ア 水 cc	反 温 度 ℃	R CO NH ₂								RCOOH 收 率 %
R	g			粗 製 品				精 製 品				
				mp, °C	g	収率%	mp, °C	N %				
								実験値	計算値			
C ₁₇ H ₃₅	5	9.9	50-60	98 — 100	2.5	97.3	107.5 — 8	5.05	4.94	88.8		
C ₁₅ H ₃₁	5	16.0	45-50	100.5 — 2	1.2	46.8	104 — 5	5.35	5.49	72.9		
C ₁₃ H ₂₇	5	18.4	50	101.5 — 2.5	1.8	69.5	103 — 3.5	6.11	6.17	—		
C ₁₁ H ₂₃	5	21.4	40-50	100 — 1	2.0	76.9	100 — 1.5	6.92	7.03	67.0		
C ₉ H ₁₉	1.5	8.0	50	97.5 — 8.5	0.77	97.5	98 — 8.5	8.28	8.18	95.0		
C ₇ H ₁₅	5	25.0	50	106.5 — 7	2.3	86.8	107 — 7.5	9.95	9.75	90.5		

2. ジアシルメラミン類の合成

M のピリジン溶液に相当する SFA を表 3 および表 4 の処方にしたがって加え、所定の時間還流させ、個々の場合について以下のように処理した。

2.1. ステアリン酸無水物によるジアシル化 (No.3)

一夜放置、口過し、mp 133~42 °C の淡カッ色粉末 8.9 g を得た。これをアルコール 600 cc と加熱、熱口過し、mp 195~202 °C の不溶物 0.8 g と、口液を冷却、沈殿を集め、mp 141~1.5 °C の物質 3.9 g とを得た。前者をジオキサンから 2 回再結晶し、mp 199~201 °C の S₁ (N 実験値 12.56 %, 計算値 12.75 %) 0.6 g を、後者の一部をアルコールから再結晶して mp 141~1.5 °C の S₂ (N 実験値 12.68 %, 計算値 12.75 %) を得た。S₁ および S₂ はいずれもジステアロイル置換体で異性体と推定された。

2.2. パルミチン酸無水物によるジアシル化 (No.6)

一夜放置、口過し、mp 190~5 °C の白色粉末 0.29 g を得、ジオキサンから再結晶して mp 198

～9°C の P₁ (N実験値 13.75 %, 計算値 13.94 %) 0.19 g を得た。はじめのロ液を減圧濃縮, 沈殿を集め, 熱水 30 cc で処理して混在する M (0.06 g) をとかし, mp 139～42°C の不溶物 1.4 g を得, アルコール 70 cc から再結晶して mp 143～4°C の P₂ (N実験値 14.10 %, 計算値 13.94 %) 1.0 g を得た。P₁ および P₂ はいづれもジパルミトイル置換体で異性体と推定された。

2.3. ミリスチン酸無水物によるジアシル化 (No.11)

反応後減圧濃縮, 沈殿を集め, 熱水 40 cc (M 0.4 g 回収) で処理し, mp 142～6°C の不溶物をアルコール 45 cc から再結晶し, mp 144～6°C の物質 1.1 g を得た。この一部を更にアルコールから再結晶して mp 144.5～6°C の M₂ (N 実験値 15.98 %, 計算値 15.38 %) を得た。はじめのアルコール再結晶における不溶物 mp 186～97°C, 0.1 g をシオキサンから再結晶して mp 200.5～202.5°C の M₁ (N 実験値 15.66 %, 計算値 15.38 %) を得た。M₁ および M₂ はいづれもシミリストイル置換体で異性体と推定された。

2.4. ラウリン酸無水物によるジアシル化 (No.12)

反応後ピリジンを約 50 cc まで減圧濃縮, 沈殿を集め, mp 195～9°C の物質 0.37 g を得, シオキサンから 2 回再結晶して mp 202～3°C の L₁ (N 実験値 17.22 %, 計算値 17.13 %) を得た。更にピリジンを減圧濃縮, 生じた樹脂状物質を集め, エーテル 70 cc, つぎに熱水 40 cc (M 0.21 g 回収) で処理し, mp 142～6°C の物質 3.2 g を得た。アルコール 90 cc から再結晶して得られた mp 147.5～8.5°C, 1.8 g を更にアルコール 50 cc から再結晶して融点の変らない L₂ (N 実験値 17.29 %, 計算値 17.13 %) 1.45 g を得た。L₁ および L₂ はいづれもジラウロイル置換体で異性体と推定された。

高級 SFA による M のジアシル化の結果をまとめると表 3 のとおりである。

表 3

実験 No	M g	RCO RCO>O		mol 比	ピ リ ジ ン cc	反 応 時 間 hr	ジ ア シ ル メ ラ ミ ン												回収
		R	g				mp, °C	g	収率 %	精 製 品 mp, °C	実験 値 N%	mp, °C	g	収率 %	精 製 品 mp, °C	実験 値 N%	計 算 値 N%	M g	
10.5	C ₁₇ H ₃₅	2.6	1.2	180	3	140-1.5	0.12	4.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.28	
20.5	"	4.4	2.0	180	3	142.5-3	0.5	19.4	—	—	193-201	0.1	3.9	—	—	—	—	0.1	
31.0	"	9.7	2.2	360	3	141-1.5	3.9	75.0	141-1.5	12.68	195-202 199-201	0.8 0.6	11.5	199-201	12.56	12.75	0		
40.5	C ₁₅ H ₃₁	2.35	1.2	180	3	141-2 139-41	0.05 0.8	35.5	—	—	194-7	0.04	1.7	—	—	—	—	0.25	
a51.0	"	4.7	1.2	360	3	141-2	0.27	5.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.75	
60.5	"	4.3	2.2	180	3	139-42	1.4	58.6	143-4	14.10	190-5	0.29	12.1	198-9	13.75	13.94	0.06		
70.5	"	4.3	2.2	b 200	8	142-3 141-3	1.35 0.1	60.6	—	—	197-8	0.03	1.3	—	—	—	—	0.11	
80.5	"	5.2	2.65	180	3	139-45	1.6	66.9	—	—	194-7	0.5	20.9	—	—	—	—	0.05	
90.5	"	5.2	2.65	180	13	142-5 140-2	0.2 1.0	50.2	—	—	196-7.5	0.8	33.5	—	—	—	—	0	
100.5	C ₁₃ H ₂₇	3.9	2.2	180	3	142-2.5	0.4	18.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2	
111.0	"	7.7	2.2	360	5	144-6	1.1	25.6	144.5-6	15.98	186-97	0.1>	—	200.5-2.5	15.66	15.38	0.4		
121.0	C ₁₁ H ₂₃	6.6	2.2	360	3	147.5-8	1.8	46.3	147.5-8.5	17.29	195-9	0.37	9.5	202-3	17.22	17.13	0.21		

a) 80°C の反応 b) ジオキサンの cc

2.5. カプリン酸無水物によるジアシル化 (No.13)

反応後減圧にてピリジンを約 1/10 まで濃縮, 沈殿 mp 200～2.5°C, 0.3g (I) を, 更にピリジンを約 1/2 濃縮, ロ過し, 沈殿 mp 170°C<, 4.5 g (II) を, 最後にピリジンを追い出し, 残留物 1.8 g (III) をそれぞれ得た。I を熱水 6 cc で処理して M (0.01 g 回収) をのぞき, 不溶物 mp 201

～3.5°C, 0.28 g をジオキサン 10 cc から再結晶して mp 207～8°C の K₁ (N 実験値 19.80%, 計算値 19.34%) 0.18 g を得た。Ⅱを熱水 90 cc で処理して M (0.6 g 回収) をのぞき, 不溶物 mp 169～71°C, 2.3 g を熱メタノール 30 cc から再結晶した。その不溶物 mp 195～202°C をジオキサンから再結晶して mp 207.5～8°C の K₁ 0.02 g を得た。熱メタノールを冷却, 結晶 mp 172～2.5°C, 1.26 g を集め, 更にメタノールから再結晶して mp 172～2.5°C のモノカプリルメラミン (N 実験値 29.68%, 計算値 29.98%) を得た。Ⅲをエーテル処理してカルボン酸をのぞき, 熱水 36 cc で M (0.19 g 回収) をのぞき, 不溶物をメタノール 20 cc から再結晶して mp 147～50°C の物質 0.85 g を得, 更にメタノールから3回再結晶して mp 151.5～2.5°C の K₂ (N 実験値 18.80%, 計算値 19.34%) を得た。K₁ および K₂ はいづれもジカプリルメラミンで異性体と推定された。

2.6. カプリル酸無水物によるジアシル化 (No. 14)

反応後ピリジンを約 1/10 まで減圧濃縮, 沈殿 mp 150°C <, 1.5 g (Ⅳ) を口過, 更にピリジンを約 $\frac{1}{4}$ 濃縮, 沈殿 mp 120～50°C, 3.5 g (Ⅴ) を得た。Ⅳを熱水 30 cc で処理し, M (0.42g 回収) をのぞき, 不溶物を石油エーテル処理し, その不溶物 mp 167.5～70°C, 0.7 g を 75% メタノールから4回再結晶して mp 192～3°C のモノカプリロイルメラミン (N 実験値 32.71%, 計算値 33.31%) を得た。Ⅴの石油エーテル処理不溶物を熱水処理して M (0.21 g 回収) をのぞき, その不溶物 mp 154～215°C, 0.86 g をメタノール 20 cc と加熱, 不溶物として mp 210～1°C, 0.16 g を得, ジオキサンから3回再結晶して mp 213～4°C の C₁ (N 実験値 22.13%, 計算値 22.20%) を得た。C₁ および C₂ はいづれもジカプリロイルメラミンで異性体と推定された。

2.7. 無水酪酸によるジアシル化 (No. 15)

反応後ピリジンを約 1/10 まで減圧濃縮, 沈殿 mp 245～70°C, 0.92 g (Ⅵ) を口過, 更にピリジンを追い出し, べとべとした樹脂状物質 (Ⅶ) を得た。Ⅵを熱水 18 cc で処理して M (0.3 g 回収) をのぞき, 不溶物をピリジン 27 cc から再結晶して mp 258.5～9.5°C のジブチルメラミン (N 実験値 31.39%, 計算値 31.56%) 0.19 g を得た。Ⅶを熱エーテル 20 cc, つぎに熱水 60 cc で処

表 4

実験 No.	RCO RCO-O		M g	ピ リ ジ ン cc	反 応 時 間 hr	ジ ア シ ル メ ラ ミ ン										モノアシルメラミン						M g	回 収		
	R	g				mp °C	g	収 率 %	精 製 品 mp, °C	実験 値 N%	mp, °C	g	収 率 %	精 製 品 mp, °C	実験 値 N%	計算 値 N%	mp °C	g	収 率 %	精 製 品 mp, °C	実験 値 N%			計算 値 N%	
13	C ₈ H ₁₇	11.4	2.0	720	2%	147-50	0.85	12.4	151.5-2.5	18.80	207-8	0.2	2.9	207-8	19.80	19.34	172-2.5	1.26	28.4	172-2.5	29.68	29.98	0.8		
14	C ₇ H ₁₅	7.1	1.5	540	3%	157-8	0.39	8.7	157.5-8.5	22.80	210-1	0.16	3.6	213-4	22.13	22.20	169.5-70.0	0.7	23.3	192-3	32.71	33.31	0.63		
15	C ₂ H ₇	4.2	2.0	720	2%	—	—	—	—	—	258.5-9.5	0.19	4.5	258.5-9.5	31.39	31.56	226-7	1.18	38.1	226-7	42.62	42.86	0.9		
16	C H ₃	3.6	2.0	720	2½	—	—	—	—	—	294	0.34	10.2	298.5	混 融	—	—	270.5-2	1.9	71.2	273-4	49.70	49.97	—	

理, 熱水溶液を冷却, 沈殿 2.2 g を口過, その口液から M 0.6 g を回収した。沈殿 2.2 g を 100 cc の熱アセトン処理した不溶物は mp 226～7°C, 0.97 g, 熱アセトン溶液を冷却して生じた沈殿は mp 226～7°C, 0.21 g で混融試験の結果同一物と認められたので後者をアセトンから2回再結晶して mp 226～7°C のモノブチルメラミン (N 実験値 42.62%, 計算値 42.86%) を得た。

2.8. 無水酢酸によるジアシル化 (No. 16)

反応後ピリジンを約 1/10 まで減圧濃縮, 沈殿 mp 260～83°C, 0.83 g (Ⅷ) を口過, 更にピリジンを $\frac{1}{2}$ 濃縮, 沈殿 mp 270.5～1°C, 1.67 g (Ⅸ) を得た。Ⅷを熱ジオキサン 80 cc で処理し, 不溶物 mp 294°C, 0.34 g をピリジン 20 cc から再結晶して mp 298.5°C のジアセチルメラミン (別法¹⁾により合成した標品と混融試験で一致) を得た。前記熱ジオキサン溶液を冷却し, 針晶 mp 271～2

°C のモノアセチルメラミン（後記する標品と混融試験で一致）0.23 g を得た。Ⅸをジオキサンから2回再結晶して mp 273~4 °C のモノアセチルメラミン（N 実験値 49.70 %, 計算値 49.97 %, キシレン上 1 mm Hg で 2 hr 乾燥）を得た。

低級 SFA による M のシアシル化の結果をまとめると表 4 のとおりである。

3. シアシルイソメラミン類の異性化

低融点の相当するシアシル置換体のピリジン溶液に、相当する SFA を表 5 の処方にしたがって加え、所定の時間加熱し、個々の場合について以下のように処理した。

3.1. ジステアロイルメラミン (No. 21)

一夜放置、沈殿をろ過し、mp 140~189 °C の白色粉末 0.9 g を得、ロ液から SA をほとんど定量的に回収した。白色粉末を石油エーテル 100 cc で処理し、不溶物 mp 145~90 °C、0.8 g をアルコール 160 cc と加熱、熱口過し、不溶物として mp 178~98 °C の物質 0.5 g を、熱アルコール溶液の冷却により生じた沈殿を集め、原料 S₂, mp 138~41 °C (S₂ の標品と混融試験で一致) 0.38 g を得た。アルコール不溶物をジオキサンから3回再結晶して mp 190~8 °C の粗 S₁ (S₁ の標品と混融試験で一致) 0.4 g を得た。

3.2. ジパルミトイルメラミン (No. 24)

一夜放置、沈殿をろ過し、mp 145~90 °C の淡カッ色粉末 0.7 g を得た。これを熱アルコール 40 cc で処理、熱口過し、不溶物として mp 195~9 °C の粗 P₁ (P₁ の標品と混融試験で一致) 0.5 g を得、ロ液の冷却で生じた沈殿を集め、mp 141~3 °C の粗 P₂ (P₂ の標品と混融試験で一致) 0.1 g を得た。粗 P₁ をジオキサンから3回再結晶して mp 196.5~7.5 °C の P₁ (N 実験値 13.75 %, 計算値 13.94 %, ベンゼン上 3 mmHg で 3 hr 乾燥) を得た。はじめのピリジンロ液を減圧濃縮 (28 cc) し、沈殿を集め、熱エーテル処理した不溶物として mp 142~3 °C の粗 P₂ (P₂ の標品と混融試験で一致) 0.4 g を得た。残りのピリジン溶液から粗 PA をほとんど定量的に回収した。

なおモル比 1:2.4 で行った場合 (No. 25) P₂ から P₁ への転移は 92 % であった。

3.3. ジミリストイルメラミン (No. 28)

一夜放置、沈殿をろ過し、mp 184~95 °C の物質 0.3 g を得た。これを熱アルコール 10 cc で処理し、不溶物として mp 197~201.5 °C の粗 M₁ (M₁ の標品と混融試験で一致) 0.2 g を得、熱アルコール溶液の冷却により生じた沈殿を集め、mp 142~6 °C の粗 M₂ (M₂ の標品と混融試験で一致) 0.1 g を回収した。粗 M₁ をジオキサン 14 cc から再結晶して mp 200.5~202.5 °C の M₁ (N 実験値 15.66 %, 計算値 15.38 %, ベンゼン上 4 mmHg で 3.5 hr 乾燥) 0.1 g を得た。はじめのピリジンロ液を減圧濃縮 (23 cc) し、生じた沈殿を集め、mp 142~5.5 °C の粗 M₂ (M₂ の標品と混融試験で一致) 0.5 g を回収した。残りのピリジン溶液から粗 MA をほとんど定量的に回収した。

3.4. ジラウロイルメラミン (No. 29)

一夜放置、沈殿をろ過し、mp 195~201 °C の粗 L₁ (L₁ の標品と混融試験で一致) 0.9 g を得、ピリジンを減圧濃縮、生じた沈殿を集め、熱石油エーテル 30 cc で処理し、不溶物として mp 139~44 °C の粗 L₂ (L₂ の標品と混融試験で一致) 0.07 g を回収した。

3.5. ジカプリロイルメラミン (No. 30)

一夜放置、沈殿をろ過し、mp 206~8 °C の粗 C₁ (C₁ の標品と混融試験で一致) 0.25 g を得、ピリジンロ液を減圧濃縮し、生じた沈殿を集め、熱エーテル 10 cc で処理し、不溶物をメタノール 2 cc から再結晶して mp 154~7 °C の粗 C₂ (C₂ の標品と混融試験で一致) 0.13 g を得た。シアシルイソメラミン類の異性化の条件および結果をまとめると表 5 のとおりである。

表 5

実験 No	ジアシルイソ メラミン		RCO RCO>O		mol 比	ピリ ジン cc	反応 時間 hr	ジアシルメラミン			回 収 原 料	
	mp, °C	g	R	g				mp, °C	g	%	mp, °C	g
21	141 ~ 1.5	1.0	C ₁₇ H ₃₅	1.0	1.2	30	10	190 ~ 8	0.4	40	138 ~ 41	0.38
22	"	0.5	"	0	—	30	30	—	—	—	141 ~ 1.5	0.5
23	143 ~ 3.5	1.0	C ₁₅ H ₃₁	0.16	0.2	30	10	197 ~ 8	0.08	8	142 ~ 3	0.85
24	"	1.0	"	1.0	1.2	30	10	195 ~ 9	0.5	50	142 ~ 4 141 ~ 3	0.4 0.1
25	"	1.0	"	2.0	2.4	30	10	190 ~ 6.5	0.92	92	136 ~ 9	0.07
26	"	1.0	"	2.0	2.4	a 50	10	195 ~ 8	0.42	42	139 ~ 42	0.37
27	142.5 ~ 3.5	0.5	"	0	—	b 5	10	185 ~ 9.5	0.04	8	141 ~ 2 140 ~ 2	0.18 0.05
28	144 ~ 6	1.0	C ₁₃ H ₂₇	1.0	1.25	30	20	197 ~ 201.5	0.2	20	142 ~ 6 142 ~ 5.5	0.1 0.5
29	147.5 ~ 8.5	1.0	C ₁₁ H ₂₃	1.85	2.4	30	10	195 ~ 201.5	0.9	90	139 ~ 44	0.07
30	156 ~ 7.5	0.5	C ₇ H ₁₅	0.9	2.4	15	10	206 ~ 8	0.25	50	154 ~ 7	0.13

a) ジオキサンの cc γ) γ-ピコリンの cc

4. トリアシルメラミン類

4.1. トリアシルメラミン類の合成

大型試験管にMと相当する高級 SFA を表6の処方にしたがって入れ、油浴で190~200℃に所定の時間反応させ、冷却、固化したロウ状物について、ステアロイル- (TSM) およびラウロイル-置換体 (TLM) の場合は熱アセトンで、パルミトイル- (TPM) およびミリストイル-置換体 (TMM) の場合は熱エーテルで処理し、共存する相当するカルボン酸および過剰の相当する酸無水物を抽出し、不溶物として粗製品を得、ジオキサンから再結晶した。反応条件および結果は表6のとおりである。

表 6

RCO>O RCO>O		メラ ミン g	mol 比	反応 時間 min	反応温度 °C	N, N', N''- ト リ ア シ ル メ ラ ミ ン						略 号
R	g					粗 製 品			精 製 品			
						mp, °C	g	収率 %	mp, °C	N 実 験	% 計 算	
C ₁₇ H ₃₅	75	5	3.5	30	200±5	155~7	33.7	91.2	157.5~ 8.5	9.36	9.08	TSM
C ₁₅ H ₃₁	69.3	5	3.5	33	200	156~9	29.8	89.4	159 ~ 60.5	10.27	10.00	TPM
C ₁₃ H ₂₇	20.9	1	6.0	30	192±2	165~71	5.0	83.3	169.5~ 71.5	11.24	11.11	TMM
C ₁₁ H ₂₃	54.5	3	6.0	15	192±3	173~5	14.8	93.1	174 ~ 5	12.51	12.50	TLM

4.2. 繊維処理剤としての応用

まず TPM のベンゼン溶液の濃度を変え、これに糊拔、精練したレーヨン布を浴比 1:20, 70~80℃で10min 浸漬し、風乾した。これらのものについて Spray Test の結果はつぎのようである。

濃 度 (%)	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
防 水 性	0~10	65	60	70	50

2%と5%とではあまり変わらないので実用的には2%処理でよいと考えた。

つぎに TPM の2%ベンゼン溶液を用い、時間を変えて同様に処理し、防水性をしらべた結果はつぎのようである。時間の影響はほとんどないといえる。

時 間 (min)	1	5	10	20
防 水 性	50	50	53	50

以上の結果にもとづき、TSM, TPM, TMM および TLM の 2 % ベンゼン溶液を用い、5 min 同様に処理したものについて防水性を測定した。別に市販のパラフィン系防水剤 A, B および C の 2 % 溶液を用い、同様に処理したものの防水性と比較した結果はつぎのようである。

種 類	TSM	TPM	TMM	TLM	A	B	C	原 布
防 水 性	75	65	75	85	95	95	50	0

付記 「本研究費の一部は文部省科学研究費（昭32）によった。防水性試験は日華化学工業株式会社研究部のご厚意によった。併記して感謝の意を表する。なお本稿は有機合成化学協会誌 10月号（昭36）に掲載されたものに加筆のうえ転載したものである。

文 献

- (1) A, Ostrogovich : Gazz chim ital **65**, 566-88 (1935)
- (2) W.S. Emerson, T.M. Patrick : J. Am. Chem. Soc. **70**, 343 (1948)
- (3) German Patent Applic 7432 (1943); PB 61187
- (4) J.M. Wallace et al : J. Am. Chem. Soc. **63**, 699 (1941)
- (5) Beilstein : Organische Chemie **2**, 349, 356, 363, 368, 374, 384 (1920)
- (6) R. Kitawaki, K. Sugino : J. Org. Chem. **25**, 1043 (1960)
- (7) H.C. Speel : Textile Chemicals and Auxiliaries, 416 (1952)

(受理年月日 昭和36年12月15日)